

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/07950

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01D3/00 C01D3/26

C01F11/22

C01F5/28

B01J2/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01D C01F B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 806 332 A (MIKI NOBUHIRO) 21 February 1989 (1989-02-21) cited in the application column 1, line 15 - line 55; example 1 ---	1-7
Y	US 3 290 158 A (J.M. HUBER CORP., LOCUST, N.J., USA) 6 December 1966 (1966-12-06) column 1, line 15 - line 71 ---	1-7
A	US 3 279 992 A (MONSANTO CO., DELAWARE, USA) 18 October 1966 (1966-10-18) column 2, line 31 - line 61 column 2, line 69 - column 3, line 19 --- -/--	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 December 2000

Date of mailing of the international search report

29/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siebel, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/07950

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	<p>J. AIGUEPERSE, P. MOLLARD, D. DEVILLIERS,  M. CHEMLA, R. FARON, R. ROMANO, J.P. CUER:  "Fluorine Compounds, Inorganic"  ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL  CHEMISTRY,  vol. A11, 1988, pages 329-331, XP002155234  Weinheim  the whole document</p> <p>-----</p>	8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/07950

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4806332      A	21-02-1989	NONE	
US 3290158      A	06-12-1966	NONE	
US 3279992      A	18-10-1966	NONE	



## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C01D3/00 C01D3/26 C01F11/22 C01F5/28 B01J2/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01D C01F B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 806 332 A (MIKI NOBUHIRO) 21. Februar 1989 (1989-02-21) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 15 - Zeile 55; Beispiel 1 ---	1-7
Y	US 3 290 158 A (J.M. HUBER CORP., LOCUST, N.J., USA) 6. Dezember 1966 (1966-12-06) Spalte 1, Zeile 15 - Zeile 71 ---	1-7
A	US 3 279 992 A (MONSANTO CO., DELAWARE, USA) 18. Oktober 1966 (1966-10-18) Spalte 2, Zeile 31 - Zeile 61 Spalte 2, Zeile 69 - Spalte 3, Zeile 19 --- -/--	1-7



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

\*g\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Dezember 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siebel, E

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	J. AIGUEPERSE, P. MOLLARD, D. DEVILLIERS, M. CHEMLA, R. FARON, R. ROMANO, J.P. CUER: "Fluorine Compounds, Inorganic" ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, Bd. A11, 1988, Seiten 329-331, XP002155234 Weinheim das ganze Dokument -----	8

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07950

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4806332     A	21-02-1989	KEINE	
US 3290158     A	06-12-1966	KEINE	
US 3279992     A	18-10-1966	KEINE	





# PATENT COOPERATION TREATY

**PCT**

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
US Department of Commerce  
United States Patent and Trademark  
Office, PCT  
2011 South Clark Place Room  
CP2 5C24  
Arlington, VA 22202  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
in its capacity as elected Office

Date of mailing: 01 March 2001 (01.03.01)	
International application No.: PCT/EP00/07950	Applicant's or agent's file reference: RDH29699 PCT
International filing date: 16 August 2000 (16.08.00)	Priority date: 19 August 1999 (19.08.99)
Applicant: KLINGENBERG, Andreas	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:  
04 January 2001 (04.01.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer:  J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---



## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

RICKER, Mathias  
Bardehle, Pagenberg, Dost,  
Altenburg, Geissler, Isenbruck  
Galileiplatz 1  
81679 München  
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 21 August 2001 (21.08.01)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference R29699PC RI/peh	
International application No. PCT/EP00/07950	International filing date (day/month/year) 16 August 2000 (16.08.00)

1. The following indications appeared on record concerning:	
<input type="checkbox"/> the applicant	<input type="checkbox"/> the inventor <input checked="" type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative
Name and Address STURM, Christoph Honeywell Holding AG Kaiserleistrasse 39 D-63067 Offenbach am Main Germany	State of Nationality
	State of Residence
	Telephone No. 069 80 64 449
	Facsimile No. 069 80 64 937
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:	
<input checked="" type="checkbox"/> the person	<input type="checkbox"/> the name <input type="checkbox"/> the address <input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence
Name and Address RICKER, Mathias Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck Galileiplatz 1 81679 München Germany	State of Nationality
	State of Residence
	Telephone No. 089 928 050
	Facsimile No. 089 928 05444
3. Further observations, if necessary:	
4. A copy of this notification has been sent to:	
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer KÖNIG Elisabeth Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
1. März 2001 (01.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/14253 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation: C01D 3/00, 3/26,  
C01F 11/22, 5/28, B01J 2/30

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07950

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. August 2000 (16.08.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 39 353.2 19. August 1999 (19.08.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): HONEYWELL SPECIALTY CHEMICALS  
SEELZE GMBH [DE/DE]; Wunstorfer Strasse 40,  
D-30926 Seelze (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLINGENBERG, An-  
dreas [DE/DE]; Mühlenbergsweg 99, D-30823 Garbsen  
(DE).

(74) Anwalt: STURM, Christoph; Honeywell Holding AG,  
Kaiserleistrasse 39, D-63067 Offenbach am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DK,  
DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL,  
IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,  
LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT,  
RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-  
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,  
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist: Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

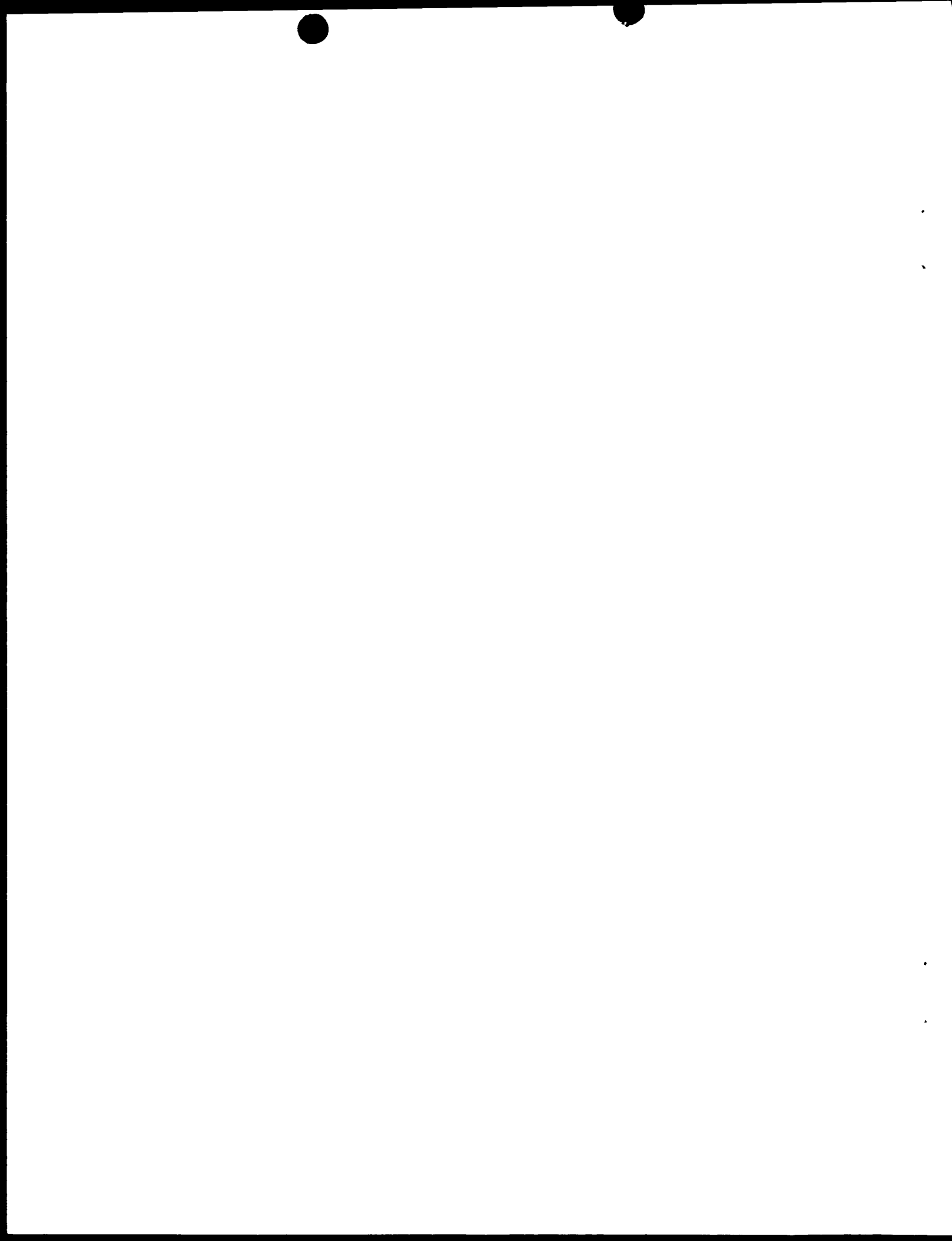
(54) Title: FLOWABLE ALKALINE FLUORIDES AND ALKALINE EARTHS FLUORIDES

(54) Bezeichnung: RIESELFÄHIGE ALKALI- UND ERDALKALIFLUORIDE

(57) Abstract: A mixture, comprising an alkaline fluoride or an alkaline earths fluoride or a mixture from two or more thereof and 2 % by weight or less of silicic acid, preferably pyrogenic silicic acid. Also disclosed are the production method and the use of said mixture in the production of high-purity metals, in silver soldering, as a catalyst in the conversion of organic compounds and as a fluorination agent for organic compounds.

(57) Zusammenfassung: Gemisch, umfassend ein Alkalifluorid oder ein Erdalkalifluorid oder eine Mischung aus zwei oder mehr davon und 2 Gew.-% oder weniger Kieselsäure, vorzugsweise pyrogene Kieselsäure, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung bei der Herstellung von hochreinen Metallen, beim Silberlöten, als Katalysator bei der Umsetzung organischer Verbindungen und als Fluorierungsmittel für organische Verbindungen.

WO 01/14253 A1



5

---

### Rieselfähige Alkali- und Erdalkalifluoride

---

10

Die vorliegende Erfindung betrifft rieselfähige Alkalifluoride, Erdalkalifluoride oder Mischungen aus zwei oder mehr davon, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung bei der Herstellung von hochreinen Metallen, beim Silberlöten, als Katalysator bei der Umsetzung organischer Verbindungen und als

15 Fluorierungsmittel für organische Verbindungen.

Alkali- und Erdalkalifluoride stellen wichtige Chemikalien mit vielseitigen industriellen Anwendungen dar. So wird beispielsweise wasserfreies Kaliumfluorid als Flußmittel bei der Herstellung von hochreinen Metallen, beim

20 Silberlöten, als Katalysator in der organischen Synthese und als Fluorierungsmittel für organische Verbindungen eingesetzt.

Wasserfreies Kaliumfluorid hat bei Raumtemperatur das Bestreben in die thermodynamisch stabileren höheren Hydrate ( $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{KF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )

25 überzugehen. Die Substanz ist somit stark hygroskopisch, so daß beim Gebrauchen dieser Substanz der Umgebungsfeuchte große Aufmerksamkeit gewidmet werden muß.

Eine weitere unerwünschte Eigenschaft des Kaliumfluorids ist dessen

30 Verhärtungsneigung. Das direkt nach der Produktion zunächst vollkommen fließfähige Kaliumfluorid verhärtet innerhalb sehr kurzer Zeit und nimmt eine

Konsistenz an, die pappigem, klumpigem Schnee vergleichbar ist. Beim Abpacken in PE-Innenverpackung mit Umkarton oder Fibertrommel nimmt das KF die Form des Kartons bzw. der Trommel an und behält diese Form auch nach Entfernen derselben. Die Handhabung des KF, beispielsweise beim Befüllen eines  
5 Reaktionsbehälters über eine Mannlochöffnung wird durch diese Eigenschaft stark erschwert. Zur Verhinderung der Verbackung von z.B. Kaliumfluorid wurden bislang zu feinen Pulvern vermahlene Stoffe, wie z.B. Talk, Glimmer, Kieselgur, Hydroxyapatit, Natriumsulfat, Stearinsäure oder Natriumpolyacrylat in Mengen von einigen Gew.-%, bezogen auf das Gemisch aus Fluorid und  
10 Zusatzstoff, verwendet, wie dies im einleitenden Teil der US 4 806 332 beschrieben ist. Die gewünschte Reduzierung der Verbackungsneigung macht jedoch die Zugabe einiger Gewichtsprozent der genannten Stoffe notwendig, so daß das resultierende Alkali- oder Erdalkalifluorid, insbesondere KF, stark verunreinigt wird und die Reinheitsanforderungen von einem Gehalt von > 99  
15 Gew.-% Alkali- und/oder Erdalkalifluorid für manche Anwendungen, z.B. bei der Herstellung hochreiner Metalle, nicht mehr erfüllt werden können. Weiterhin müssen diese Zusätze zur Entfaltung ihrer Wirkung im Endprodukt homogen verteilt werden, was sich bei den notwendigen großen Mengen als unpraktikabel erwiesen hat.

20

Ein weiterer Vorschlag zur Verhinderung der Verbackung von Kaliumfluorid wird in der oben bereits erwähnten US 4 806 332 gemacht. Diese beschreibt ein Verfahren zur Verhinderung der Verfestigung von wasserfreiem Kaliumfluorid, wobei das Kaliumfluorid mit gasförmigen Kohlendioxid in Kontakt gebracht wird  
25 und dieses absorbiert.

In Anbetracht des obigen Standes der Technik lag eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein alternatives Verfahren zur Herstellung von rieselfähigen, vorzugsweise wasserfreien Alkali- und/oder Erdalkalifluoriden sowie diese  
30 rieselfähigen Materialien an sich bereitzustellen. Das erfindungsgemäße



Verfahren sollte einfach durchzuführen sein und es erlauben ein Produkt herzustellen, das über mehrere Monate rieselfähig bleibt.

5 Diese Aufgabe wurde durch das erfindungsgemäße Verfahren und die daraus resultierenden Produkte gelöst.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Gemisch, umfassend ein Alkalifluorid oder ein Erdalkalifluorid oder eine Mischung aus zwei oder mehr davon und 2 Gew.-% oder weniger Kieselsäure, vorzugsweise pyrogener  
10 Kieselsäure, sowie ein Verfahren zur Herstellung eines Gemisches, dadurch gekennzeichnet, daß getrocknetes Alkalifluorid oder getrocknetes Erdalkalifluorid oder eine Mischung aus zwei oder mehr davon mit 2 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemischs, Kieselsäure vermischt wird.

15 Bezüglich des erfindungsgemäß eingesetzten Alkali- und/oder Erdalkalifluorids existieren keine besonderen Beschränkungen. Vorzugsweise betrifft die vorliegende Erfindung Gemische, die Lithiumfluorid, Natriumfluorid, Kaliumfluorid, Magnesiumfluorid und/oder Calciumfluorid, weiter bevorzugt Kaliumfluorid umfassen. Vorzugsweise liegt der Gehalt an Alkali- und/oder  
20 Erdalkalifluorid, insbesondere Kaliumfluorid, bei mindestens 99 Gew.-%, weiter bevorzugt bei mindestens 99,5 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Gemisch enthält ferner Kieselsäure, vorzugsweise pyrogene Kieselsäure, weiter bevorzugt hydrophobisierte pyrogene Kieselsäure, die  
25 insbesondere einen Siliciumdioxidgehalt von mehr als 99,8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Kieselsäure, aufweist. Derartige Kieselsäuren sind im allgemeinen hochdispers und weisen eine sehr hohe spezifische BET-Oberfläche von ungefähr 50 bis 400 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise ungefähr 150 bis ungefähr 400 m<sup>2</sup>/g und insbesondere ungefähr 250 bis 400 m<sup>2</sup>/g auf. Derartige Kieselsäure besteht  
30 aus amorphen, vorzugsweise kugelförmigen Teilchen mit einem Durchmesser im

Bereich von 27 bis 40 nm, vorzugsweise 10 bis 20 nm. Derartige hochdisperse, auch amorphe pyrogene Kieselsäure genannt, ist unter dem Handelsnamen Aerosil® kommerziell erhältlich, wobei unter den hochdispersen Kieselsäuren wiederum solche bevorzugt sind, die beispielsweise mit Silanen, wie z.B. Dichlordimethylsilan, hydrophobiert wurden. Im einzelnen sind zu nennen: Aerosil® 130, Aerosil® 150, Aerosil® 200, Aerosil® 300, Aerosil® 380, Aerosil® OX50, Aerosil® TT600, Aerosil® MOX80, Aerosil® MOX170, Aerosil® COK84 und Aerosil® R972, wobei unter diesen Aerosil® R972 bevorzugt ist. Ferner können die kommerziell erhältlichen Kieselsäuren, die unter dem Handelsnamen Sipernat® der Firma Degussa und Cab-O-Sil® vertrieben werden, eingesetzt werden.

Der Gehalt an Kieselsäure im erfindungsgemäßen Gemisch beträgt erfindungsgemäß bis zu 2 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 1 Gew.-%, weiter bevorzugt bis zu 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches.

Ein besonders bevorzugtes erfindungsgemäßes Gemisch weist 99 bis 99,8 Gew.-% Kaliumfluorid und 0,2 bis 1 Gew.-% Kieselsäure der oben definierten Art auf.

Für mehrere der angestrebten weiteren Verwendungen ist es erfindungsgemäß erwünscht, daß das Gemisch praktisch wasserfrei ist, d.h. einen Wassergehalt nach der Sprühtrocknung von weniger als 0,3 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,2 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemischs, aufweist.

Im erfindungsgemäßen, eingangs bereits beschriebenen Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Gemischs werden das Alkali- und/oder Erdalkalifluorid in getrockneter Form eingesetzt, wobei es bezüglich der Trocknungsverfahren für diese Fluoride keine besonderen Beschränkungen gibt. Im einzelnen zu nennen sind: Vakuumtrocknung, Umlufttrocknung, Wirbelschichttrocknung und

Sprühtrocknung wobei die Sprühtrocknung einer Lösung, die das Alkali- und/oder Erdalkalifluorid umfaßt, bevorzugt ist. Eine derartige Sprühtrocknung wird nach dem aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren durchgeführt, wobei die Eintrittstemperatur der Sprühtrocknung im Bereich von vorzugsweise 300 °C bis 5 600 °C und die Austrittstemperatur im Bereich von 130 bis 190 °C, vorzugsweise 150 bis 170 °C liegt.

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß hergestellten Gemischs bei der 10 Herstellung von hochreinen Metallen, insbesondere Tantal, beim Silberlöten, als Katalysator bei der Umsetzung organischer Verbindungen und als Fluorierungsmittel für organische Verbindungen, insbesondere für aromatische organische Verbindungen.

15 Die vorliegende Erfindung wird nunmehr anhand einiger Beispiele erläutert.

## BEISPIELE

### 20 Beispiel 1 (Laborversuch)

500 g wasserfreies Kaliumfluorid ( $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt < 0,3 Gew.-%) aus einer frischen Produktion wurden zügig in einen 2-Liter-PE-Liner (LDPE-Monofolie mit einer Dicke von 100  $\mu\text{m}$ , 1  $\text{g/m}^2\cdot\text{d}$ ) eingewogen, verschlossen und mit den in Tabelle 1 25 angegebenen Beimischungen in den angegebenen Mengen durchmischt. Die Proben wurden anschließend im Laborabzug bei Raumtemperatur gelagert.

Zum Vergleich wurden zwei undotierte 500 g Kaliumfluorid-Proben (Blindproben) unter gleichen Bedingungen aufbewahrt.

Sämtliche Proben waren zu Versuchsbeginn klumpenfrei und rieselfähig. Nach 6 Monaten wurden die Proben überprüft. Dazu wurden sie mehrfach gedreht und die Fließfähigkeit gegen die Referenzprobe visuell beurteilt. Weiterhin wird die Gewichtszunahme als Maß für die durch den PE-Liner aufgenommene Wassermenge ermittelt. Nach 6monatiger Lagerzeit blieb die Rieselfähigkeit der mit den hochdispersiven Kieselsäure vom Typ Aerosil® versetzten Labormuster erhalten. Es wurde lediglich eine geringfügige Klumpenbildung beobachtet. Die gebildeten Klumpen zerfielen jedoch unter geringer Krafteinwirkung. Im Gegensatz dazu waren die mit Kalziumphosphat, Tamol® und Polyethylenglykol versetzten Muster sowie das Referenzmuster zu einem Stück verfestigt. Unter Krafteinwirkung zerfielen die Proben zu groben Stücken, eine freie Fließfähigkeit war nicht mehr gegeben.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tab. 1

Kaliumfluorid sprühgetrocknet	Charge	Konsistenz	Gewichts- zunahme g/Gew.-%	Lagerung über:
+0,2 Gew.-% Aerosil® 150	8229 A	wenige, leicht zerdrückbare Stücke	3,87/0,77	6 Monate
+0,2 Gew.-% Aerosil® 380	8229 A	wenige, leicht zerdrückbare Stücke	3,78/0,75	6 Monate
+0,2 Gew.-% Aerosil® 200	8229 A	wenige, leicht zerdrückbare Stücke	4,38/0,87	6 Monate
+ 1 Gew.-% Aerosil® 200	8229 A	sehr wenige, leicht zerdrückbare Stücke	3,95/0,79	6 Monate
+ 0,5 Gew.-% PEG 6000	8229 A	klumpig, zerdrückbare Stücke	3,98/0,79	6 Monate
+ 0,5 Gew.-% Tamol® NN 940	8229 A	zusammenhängend und festr. Brücken	3,96/0,79	6 Monate
+ 0,5 Gew.-% Calciumphosphat	8229 A	klumpig, sperrig zerdrückbare Stücke	3,77/0,75	6 Monate
+ Blindmuster	8229 A	zusammenhängend und festr. Brücken	3,34/0,66	6 Monate

Tamol® = eingetragenes Warenzeichen der BASF, Kondensationsprodukt aus  
Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd

PEG = Polyethylenglykol

**Beispiel 2 (Betriebsversuch)**

5

Eine 37%-ige wäßrige Lösung von Kaliumfluorid wurde in einem Sprühtrockner mit Heißluft bei 400 °C Eintrittstemperatur und 180 °C Austrittstemperatur getrocknet. Über eine dem Sprühturmausgang nachgeschaltete Differentialdosierwaage wurde pyrogene Kieselsäure Aerosil® 200 zudosiert und auf dem

10 Weg zur Abkühlung über eine Transportschnecke dem Kaliumfluorid derart zugeführt und mit selbigem in einen Mischer vermischt, so daß das Endprodukt einen SiO<sub>2</sub>-Gehalt von 0,5 Gew.-% besaß. 25 kg des so erhaltenen Materials wurden in einer mit PE-Liner verschlossenen Fibertrommel über einen Zeitraum von 6 Monaten aufbewahrt. Für das mit pygener Kieselsäure versetzte Material

15 ergab sich nach 6 Monaten Lagerzeit bei einer Wasseraufnahme von circa 1 Gew.-% eine gute Fließfähigkeit. Das unter gleichen Bedingungen aufbewahrte Vergleichsmuster ohne Kieselsäure war fest. Unter Krafteinwirkung zerfiel dieses Produkt in grobe Klumpen.

20 Eine an den Produkten durchgeführte Siebanalyse zeigte, daß die Klumpen des Vergleichsmaterials bei der Siebung nicht mehr vollständig zerfallen. Der Siebrückstand auf einem 75 µm-Maschensieb stieg für das Material ohne Kieselsäure von 11 % auf 23 %. Für das mit Aerosil® versetzte Material ergab die Siebung nach 6monatiger Lagerzeit keine signifikante Veränderung. Die

25 Ergebnisse der Siebanalyse sind in Tabelle 2 wiedergegeben:

Tab. 2

Kaliumfluorid	Siebanalyse/ Konsistenz	Glühverlust	Lagerung über:
+0,5 Gew.-% Aerosil® 200	98 % < 150 µm, 89 % < 75 µm, frei fließend	0,13 %	direkt nach Fertigung
+0.2 Gew.-%	98 % < 150 µm, 87 % < 75 µm.	1.3 %	6 Monate

Aerosil <sup>®</sup> 200	frei fließend		
Blindmuster ohne Aerosil <sup>®</sup>	98 % < 150 µm, 77 % < 75 µm, klumpig	1 %	6 Monate

Siebung über Siebmaschine Fa. Fritsch, Analysette, Amplitude 1,5, Siebdauer 20 Minuten

---

**Patentansprüche**

---

5

1. Gemisch, umfassend ein Alkalifluorid oder ein Erdalkalifluorid oder eine Mischung aus zwei oder mehr davon und 2 Gew.-% oder weniger Kieselsäure, vorzugsweise pyrogene Kieselsäure.  
10
2. Gemisch nach Anspruch 1 umfassend als Alkalifluorid Kaliumfluorid.
3. Gemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,2 bis 2 Gew.-% Kieselsäure, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, aufweist.  
15
4. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es 99 bis 99,8 Gew.-% Kaliumfluorid und 0,2 bis 1 Gew.-% Kieselsäure, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, aufweist.  
20
5. Verfahren zur Herstellung eines Gemisches, gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß getrocknetes Alkalifluorid oder getrocknetes Erdalkalifluorid oder eine Mischung aus zwei oder mehr davon mit 2 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemischs, Kieselsäure vermischt wird.  
25
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das getrocknete Alkalifluorid oder das getrocknete Erdalkalifluorid oder die getrocknete Mischung aus zwei oder mehr davon aus Sprühtrocknung einer Lösung, umfassend das Alkalifluorid oder das Erdalkalifluorid oder die Mischung aus zwei oder mehr davon, erhalten wird.  
30

-10-

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Sprühtrocknung bei einer Eintrittstemperatur im Bereich von 300 bis 600 °C und einer Austrittstemperatur von 130 bis 190 °C durchgeführt wird.

5

8. Verwendung eines Gemisches gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 oder eines Gemisches, herstellbar in einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7, bei der Herstellung von hochreinen Metallen, beim Silberlöten, als Katalysator bei der Umsetzung organischer Verbindungen und als Fluorierungsmittel für organische Verbindungen.

10



13

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

**PCT**

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT** REC'D 20 DEC 2001

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

PO PCT

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>RDH29699 PCT</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 00/ 07950</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>16/08/2000</b>	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>19/08/1999</b>
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK <p style="text-align: center;"><b>C01D3/00</b></p>		
Anmelder <b>HONEYWELL SPECIALTY CHEMICALS SEELZE GMBH</b>		

1. Der internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.

2. Dieser **BERICHT** umfaßt insgesamt 3 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

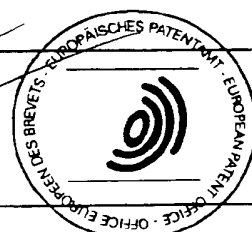
☐ Außerdem liegen dem Bericht **ANLAGEN** bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften zum PCT)

Diese Anlagen umfassen insgesamt \_\_\_\_\_ Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben und die entsprechenden Seiten zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags <p style="text-align: center;"><b>04/01/2001</b></p>	Datum der Fertigstellung dieses Berichts <p style="text-align: center;"><b>18. 12. 01</b></p>
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde <div style="display: flex; align-items: center;"> <div>                         Europäisches Patentamt                          D-80298 München                          Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d                          Fax: (+49-89) 2399-4465                     </div> </div>	Bevollmächtigter Bediensteter <p style="text-align: center;"><b>Bernard Louis Petit</b></p>





## I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.)

☒ der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung

☐ der Beschreibung, Seite in der ursprünglich eingereichten Fassung  
Seite, eingereicht mit dem Antrag  
Seite, eingereicht mit Schreiben vom

☐ der Ansprüche, Nr. in der ursprünglich eingereichten Fassung  
Nr. in der nach Artikel 19 geänderten Fassung  
Nr., eingereicht mit dem Antrag  
Nr., eingereicht mit Schreiben vom

☐ der Zeichnungen, Blatt / Abb. in der ursprünglich eingereichten Fassung  
Blatt / Abb., eingereicht mit dem Antrag  
Blatt / Abb., eingereicht mit Schreiben vom

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

☐ Beschreibung: Seite  
☐ Ansprüche: Nr.  
☐ Zeichnungen: Blatt / Abb.

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:



**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung****1. Feststellung**

Neuheit	Ansprüche	1 - 8	JA
	Ansprüche		NEIN
Erfinderische Tätigkeit	Ansprüche		JA
	Ansprüche	1 - 8	NEIN
Gewerbliche Anwendbarkeit	Ansprüche	1 - 8	JA
	Ansprüche		NEIN

**2. Unterlagen und Erklärungen**

Aus dem Dokument (1) US-A-4 806 332 ist bekannt, daß Kaliumfluorid mit feinen Pulvern aus Talk, Kieselgur und anderen Stoffen vermischt wird. Diese Lehre wird in dem Dokument (2) US-A-3 290 158 bestätigt, indem man NaCl mit feinen Pulvern aus Silikaten Aluminosilikaten, Ton und Kieselsäure vermischt, um die bekannte Verhärtungsneigung von Alkalihalogeniden zu vermeiden.

Die Verwendung von Kieselsäure ist zwar nicht offenbart. Der Fachmann weiß aber, daß die Wirkung von Kieselsäure vergleichbar ist mit der von mehreren Pulvern aus Silikaten und Kieselgur. Die Auswahl von Kieselsäure könnte deshalb nur als patentfähig betrachtet werden, wenn der Anmelder in der Lage wäre, zu beweisen, daß Kieselsäure zu unerwarteten Ergebnissen führt, verglichen mit der Anwendung von Silikaten oder Kieselgur.



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference R29699PC RI/peh	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT IPEA 416)	
International application No. PCT/EP00/07950	International filing date (day/month/year) 16 August 2000 (16.08.00)	Priority date (day/month/year) 19 August 1999 (19.08.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C01D 3/00		
Applicant HONEYWELL SPECIALTY CHEMICALS SEELZE GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.  <input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).  These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:  I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 04 January 2001 (04.01.01)	Date of completion of this report 18 December 2001 (18.12.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP  Facsimile No.	Authorized officer  Telephone No.





# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00 07950

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*

☒ the international application as originally filed.

☐ the description, pages \_\_\_\_\_, as originally filed.

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed.

Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19.

Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,

Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,

Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed.

sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,

sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,

sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages \_\_\_\_\_

☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_

☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/EP 00/07950

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1	Statement			
	Novelty (N)	Claims	1-8	YES
		Claims		NO
	Inventive step (IS)	Claims		YES
		Claims	1-8	NO
	Industrial applicability (IA)	Claims	1-8	YES
		Claims		NO

### 2. Citations and explanations

The mixing of potassium fluoride with fine powders consisting of talc, diatomite and other substances is known from document (1) US-A-4 806 332. This teaching is endorsed in document (2) US-A-3 290 158, in which NaCl is mixed with fine powders consisting of silicates, aluminosilicates, clay and silicic acid in order to avoid the known tendency of alkali halides to harden.

It is true that those documents do not disclose the use of silicic acid; however, a person skilled in the art is aware that the effect of silicic acid is comparable to that of several powders consisting of silicates and diatomite. Therefore, the selection of silicic acid could only be regarded as patentable were the applicant able to prove that silicic acid yields unexpected results when compared with the use of silicates or diatomite.



# PCT

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>RDH29699 PCT</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 00/07950</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>16/08/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>19/08/1999</b>
Anmelder <b>HONEYWELL SPECIALTY CHEMICALS SEELZE GMBH</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

### 1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

### 4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

### 5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.



## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C01D3/00 C01D3/26 C01F11/22 C01F5/28 B01J2/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01D C01F B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 806 332 A (MIKI NOBUHIRO) 21. Februar 1989 (1989-02-21) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 15 - Zeile 55; Beispiel 1 ---	1-7
Y	US 3 290 158 A (J.M. HUBER CORP., LOCUST, N.J., USA) 6. Dezember 1966 (1966-12-06) Spalte 1, Zeile 15 - Zeile 71 ---	1-7
A	US 3 279 992 A (MONSANTO CO., DELAWARE, USA) 18. Oktober 1966 (1966-10-18) Spalte 2, Zeile 31 - Zeile 61 Spalte 2, Zeile 69 - Spalte 3, Zeile 19 --- -/--	1-7

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Dezember 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siebel, E





## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	J. AIGUEPERSE, P. MOLLARD, D. DEVILLIERS, M. CHEMLA, R. FARON, R. ROMANO, J.P. CUER: "Fluorine Compounds, Inorganic" ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, Bd. A11, 1988, Seiten 329-331, XP002155234 Weinheim das ganze Dokument -----	8



# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu der Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 00/07950

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4806332      A	21-02-1989	KEINE	
US 3290158      A	06-12-1966	KEINE	
US 3279992      A	18-10-1966	KEINE	



.

.

#### 4.1. Ammonium Fluorides

Ammonium fluoride [12125-01-8] ( $M_r = 37.04$ ),  $\text{NH}_4\text{F}$ , is a colorless, hygroscopic salt. It crystallizes in the hexagonal system. Its solubility in water is about 1000 g/L at 0 °C. It decomposes on heating to  $\text{NH}_3$  and  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ . The latter, known as ammonium bifluoride [1341-49-7] ( $M_r = 57.04$ ), is a white, transparent, hygroscopic salt ( $mp$  126.1 °C,  $bp$  239.5 °C) crystallizing in the orthorhombic system. Anhydrous ammonium fluoride is prepared by reacting anhydrous  $\text{NH}_3$  and  $\text{HF}$  or by heating aqueous solutions of  $\text{NH}_4\text{F}$  at reduced pressure, so that a mixture of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_3$  is distilled [127]. Very pure metal fluorides ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ , etc.) may be prepared by reaction of  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$  with the metal carbonates [128]. Direct fluorination of  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$  by elemental fluorine is employed for the manufacture of  $\text{NF}_3$  (see p. 339).

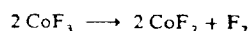
Aqueous solutions of  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$  are used instead of hydrofluoric acid in many fields: decoration of glassware, glass washing, decolorization of iron stains on textiles, fungicidal treatment of wood [129], and etching of metals [129]. These surface treatments with  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$  solutions are used on many metals, for example: formation of a glazed finish on aluminum surfaces [130], removal of thin layers of surface oxides from thin aluminum films in integrated semiconductor circuits [131], and activation of magnesium [132] or steel [133] substrates before nickel plating or phosphatizing [133].

Solutions of  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$  in anhydrous  $\text{HF}$  have been proposed as electrolytes, for example, for the industrial production of elemental fluorine [134], but this process is not yet in use because of corrosion problems (see Fluorine, p. 314); however, these electrolytes are suitable in special small-scale electrolysis cells for the fluorination of organic molecules [135] and the deposition of conducting polyaniline coatings on electrodes [136].

#### 4.2. Cobalt Fluorides

Cobalt difluoride [10026-17-2] ( $M_r = 96.93$ ),  $\text{CoF}_2$ , crystallizes with the rutile structure ( $mp$  1200 °C); it is obtained by the action of anhydrous  $\text{HF}$  on cobalt carbonate, whereas the great oxidizing strength of elemental fluorine or  $\text{ClF}_3$  is needed for the preparation of cobalt trifluoride [10026-18-3].

$\text{CoF}_3$  ( $M_r = 115.93$ ) is considered a *solid fluorine carrier* because it can release part of its fluorine in the free form when the temperature is raised:



GLEMSEY [137] claims that the decomposition does not really occur below 600 °C. Nevertheless,  $\text{CoF}_3$  is a strong fluorinating agent that may be regenerated after use [130].  $\text{CoF}_3$  is especially useful in organic synthesis [138], e.g., for the preparation of perfluorocarbons from the hydrocarbons. Addition of fluorine to halogenated alkenes, such as trichloro trifluoro propene, by reaction with  $\text{CoF}_3$  is also possible under carefully controlled conditions [139]. On the other hand, high temperatures and long contact times generally produce highly fluorinated compounds.  $\text{CoF}_3$  is also capable of converting most metal oxides to high-oxidation-state metal fluorides.

Special care must be taken during handling, because  $\text{CoF}_3$  is toxic and hygroscopic.

P.D. 1988  
P. 329.331 (3)

#### 4.3. Lithium Fluorides

Lithium fluoride [7789-24-4], ( $M_r = 25.94$ ),  $\text{LiF}$ , is a white salt ( $mp$  846 °C;  $bp$  1680 °C) that is sparingly soluble in water. It has the  $\text{NaCl}$  structure, like all alkali-metal fluorides. It is prepared by the action of hydrofluoric acid on lithium carbonate or hydrogen carbonate. The bifluoride [12159-92-1],  $\text{LiF} \cdot \text{HF}$ , is unstable.

Quantities of 1–2% of  $\text{LiF}$  are added to the electrolyte  $\text{KF} \cdot 2 \text{HF}$  for the production of elemental fluorine. These additions have been reported to be effective for preventing the anode effect by improving the wettability of the carbon electrodes [140], [141]. This is probably related to the property of  $\text{LiF}$  to form highly conducting ternary compounds  $\text{C}_x\text{F}_y\text{Li}_z$  with graphite fluoride [142].

$\text{LiF}$  is also used in flux compositions for metal joining and in the ceramics industry. Extremely oxidation-resistant, it is a more efficient lubricant than previously reported soft oxides ( $\text{PbO}$ ) at temperatures above 500 °C [130]. Large, pure crystals of  $\text{LiF}$  are employed in optical systems for ultraviolet, visible, or infrared light and in X-ray monochromators.

Finally,  $\text{LiF}$  is a component of many fused electrolytes. For example, the eutectic mixture of  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ , and  $\text{KF}$ , known as  $\text{FLiNaK}$  (compo-

sition in mol%: LiF 46.5, NaF 11.5, KF 42.0; *mp* 454°C) is a suitable electrolyte for the electrodeposition of refractory metals (Zr, Ta, Nb, Cr, Mo, W, and their alloys) as structurally coherent, ductile, fine-grained deposits [143], [144]. This electrolyte is also used in high-temperature batteries.

In nuclear energy production, fused salt breeders, using a mixture of lithium, beryllium, and thorium fluorides at 500°C, have been proposed as a replacement for the conventional pressurized-water reactors employing uranium. Molten LiF or  $\text{Li}_2\text{BeF}_4$  have also been considered for fusion reactors in the breeding part or for cooling [145].

The world consumption of LiF is ca. 250 tonnes per year [146].

#### 4.4. Magnesium Fluoride

Magnesium fluoride [7783-40-6], ( $M_r = 62.31$ ),  $\text{MgF}_2$ , is a colorless salt with the rutile structure. It is formed by reaction of magnesium oxide and HF or magnesium carbonate and  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$  [128]. It is also a byproduct from the manufacture of elements such as beryllium by reduction of the corresponding fluoride by magnesium metal [147].

In Mg metallurgy and in the ceramics industry,  $\text{MgF}_2$  is used as a flux. Single crystals of alkaline-earth fluorides, such as  $\text{MgF}_2$ , are suitable for optical applications because of their large domain of transparency from the ultraviolet to the middle infrared region [130]. Infrared transparent windows may be prepared by hot-pressing  $\text{MgF}_2$  powder [148].

Ternary intercalation compounds of graphite with fluorine and  $\text{MgF}_2$  were recently prepared [142]; these compounds have high electrical conductivity and would therefore have an important potential as cathodes or new electroconductive materials. Finally, the eutectic NaF– $\text{MgF}_2$  has been proposed in advanced latent-heat energy storage for solar power systems [149].

#### 4.5. Nickel Fluorides

Nickel(II) fluoride [10028-18-9], ( $M_r = 96.71$ ),  $\text{NiF}_2$ , is a green salt that sublimes above 1000°C. It crystallizes with the rutile structure

and is slightly soluble in water or anhydrous HF and more soluble in aqueous HF.

Nickel(II) fluoride is used in the manufacture of zinc oxide-based ceramic varistors [150] and in organic synthesis as a hydrofluorination catalyst [151]. The addition of  $\text{NiF}_2$  to molten  $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$  has been reported to be effective in preventing the anode effect in fluorine manufacture [140], probably because, during electrolysis, the carbon anode is coated with a catalytic layer containing nickel ions in the higher oxidation state (+4).

Numerous complex salts of nickel(III) or (IV) have been reported in the literature [152], such as  $\text{M}_3\text{NiF}_6$  and  $\text{M}_2\text{NiF}_6$ , where  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{or Cs}$ . They are prepared by the action of a strong fluorinating agent on a mixture of nickel and alkali-metal halides. For example,  $\text{K}_2\text{NiF}_6$  [17218-47-2] may be prepared by the action of elemental fluorine on a mixture of KCl and  $\text{NiCl}_2$  at 275°C [153]. These complex salts of Ni(III) and (IV) are fluorinating agents in anhydrous HF, and some of them can be used as sources of pure elemental fluorine [154].

Bis(tetrafluoroammonium) hexafluoronickelate [63105-40-8],  $(\text{NF}_4)_2\text{NiF}_6$ , which is a solid fluorine carrier, has been proposed as a high-energy solid-propellant oxidizer. It is prepared from  $\text{Cs}_2\text{NiF}_6$  and  $\text{NF}_4\text{SbF}_6$  in anhydrous HF [155].

#### 4.6. Potassium Fluorides

Potassium fluoride [7789-23-3], ( $M_r = 58.10$ ), KF, is a colorless to white hygroscopic salt that crystallizes with the NaCl structure (*mp* 858°C, *bp* 1505°C). Two hydrates are known:  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (*mp* 41°C) and  $\text{KF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (*mp* 19°C).

Potassium fluoride is prepared by reacting potassium carbonate (or KOH) with aqueous hydrofluoric acid. Care is necessary in handling the anhydrous salt, to prevent its hydration.

The anhydrous salt is used in preparing silver soldering fluxes. For brazing, mixtures of alkaline borates and potassium fluoride are generally preferred, but a mixture of KF and  $\text{AlF}_3$  has been proposed for brazing aluminum and its alloys [156].

Anhydrous KF is used in organic synthesis as a catalyst for various reactions [157], [158] or to introduce fluorine into organic molecules [146], [159]. For example, fluoro compounds can be prepared by replacing labile chlorine atoms by

fluorine atoms, as in the manufacture of sodium fluoroacetate, a rat poison. The nucleophilic strength of  $F^-$  and the solubility of KF in aprotic organic solvents may be improved by using crown ethers. The "naked" fluoride ion obtained is an efficient fluorinating agent [159].

Potassium fluoride is a component of an electrolyte known as FLiNaK (see p. 330).

In France, potassium fluoride may be added to table salt to increase resistance to dental caries. 0.76 g KF, corresponding to 0.250 g of fluorine, is added per kilogram of NaCl [159a].

The tetrahydrate,  $KF \cdot 4 H_2O$ , has been proposed for the storage of heat (below 100 °C) because its melting point is close to room temperature [145].

Potassium bifluoride [7789-29-9] ( $M_r = 78.11$ ),  $KF \cdot HF$ , also called Frémy's salt, is a white, crystalline salt (*mp* 239 °C). It is prepared from potassium carbonate or hydroxide and aqueous hydrofluoric acid. The concentrated solution is cooled to permit crystallization. A process including precipitation in the presence of a saturated alcohol (ethanol, propanol) has been described in the patent literature [160].  $KF \cdot HF$  can also be obtained from fluosilicic acid [161]. Thermal decomposition of  $KF \cdot HF$  produces HF.

Potassium bifluoride is used in fluxes [162], [163], in etching metals such as aluminum [129], [164], in frosting glass [165], and in the treatment of wood to prevent fungal attack [129], [166].  $KF \cdot 2 HF$  [12178-06-2] (*mp* 71.7 °C) is prepared from commercial Frémy's salt and HF. In all modern fluorine-production units, the electrolyte has the approximate composition  $KF \cdot 2 HF$  for temperatures ranging from 80–110 °C (see Fluorine, pp. 313–314).

#### 4.7. Sodium Fluorides

Sodium fluoride [7681-49-4] ( $M_r = 41.99$ ), NaF, is a white, crystalline salt with the NaCl structure (*mp* 992 °C, *bp* 1704 °C). Its solubility in water is ca. 40–50 g/L between 0 and 100 °C. Relatively high concentrations of fluoride ions have toxic effects; the lethal dose for a 70-kg human is estimated to be 5–10 g of sodium fluoride [167]. NaF is made by reacting sodium carbonate or hydroxide with hydrofluoric acid; separation of the NaF from the solution and drying may be improved by adding a saturated alcohol (ethanol, propanol) to the solution [168]. If ex-

cess acid is added, sodium bifluoride [1333-83-1] ( $M_r = 61.99$ ),  $NaF \cdot HF$ , is formed. At present,  $NaF \cdot HF$  and NaF are frequently prepared from inexpensive materials such as the waste gases from superphosphate manufacture by conversion of  $H_2SiF_6$  [169], [170]. The annual consumption of NaF is estimated at several million tonnes [146].

On heating above 160 °C,  $NaF \cdot HF$  decomposes to NaF and HF. Use is made of this property in fluorine manufacture: the anodic gases, mainly composed of fluorine, contain ca. 7–10% HF, which can be partially removed by condensation. If a low level of contamination is required, e.g., <0.02 vol%, HF is absorbed by sodium fluoride, forming  $NaF \cdot HF$ . The absorbent is regenerated by heating.

Sodium fluoride may be added to drinking water (0.7–1 mg  $F^-$ /L) to increase resistance to dental caries. It is also used for pickling stainless steel, in soldering and metallurgical fluxes, and in wood treatment [166].

In the reprocessing of irradiated fuels, ruthenium, niobium, and antimony can be separated by absorbing them on, or complexing them with, NaF at 400 °C [130]. NaF is a component of an electrolyte known as FLiNaK (see p. 330).

Sodium bifluoride is a good laundry sour: it removes iron stains and does not attack textile fibers. It is also used in etching and frosting glass [165], and in cleaning stone and brick facades. In aluminum manufacture, cryolite may be prepared by the reaction of aluminum hydroxide,  $Al(OH)_3$ , with solid  $NaF \cdot HF$  [171].

#### 4.8. Tungsten Hexafluoride

Tungsten hexafluoride [7783-82-6] ( $M_r = 297.84$ ),  $WF_6$ , is a colorless gas at room temperature (*mp* 2.5 °C, *bp* 17.1 °C), which is hydrolyzed by water to  $WO_3$ . Its reactivity as an oxidant has been compared with that of hexafluorides of other transition metals [172], [173]. It is a mild oxidant and a poor fluorinating agent [173]. Its electrochemical behavior in anhydrous hydrogen fluoride was studied recently [174], and a new general preparative route for lower fluorides and hexafluorometallates of the transition metals ( $NaWF_6$ , etc.) was reported.

Tungsten hexafluoride is manufactured by the direct action of elemental fluorine on solid powdered tungsten, e.g., in a flame reactor. It is stored in steel containers (1–1000 kg). Its major

